



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10109376 A**(43) Date of publication of application: **28 . 04 . 98**

(51) Int. Cl.

**B32B 15/08**  
**B05D 3/02**  
**B05D 7/24**  
**B05D 7/24**

(21) Application number: **08267431**(22) Date of filing: **08 . 10 . 96**(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

(72) Inventor: **OGATA HIROYUKI**  
**HIGAI KAZUHIKO**  
**OGISHI HIDEO**

**(54) NON-ALKALI DECORATING TYPE LUBRICATING  
 RESIN TREATED STEEL PLATE AND  
 MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize the possession of an excellent primary rust-proofness without the application of a rust resisting oil and of an excellent press-workability without the application of a press oil, excellent weldability, and the possession of an enough adhesion of overcoating film even without zinc phosphate film and of a water-resistant secondary adhesion.

**SOLUTION:** This steel plate has a film, which consists of an urethane-based resin having Tg of 40-100°C and the acid value of 10-50, and a polyethylene wax having Ts of 90-130°C, the coating build-up of which is 0.5-3g/m<sup>2</sup>,

the solid ratio of urethane/ polyethylene of which is 97/3-80/20 and the film-forming percentage defined by the following formula of which is 70-100%. The formula: the film-forming percentage (%) of a lubricating treated film = [(the number of particles in an air dried film - the number of particles in an baked film)/the number of particles in the air dried film] × 100, in the formula, the number of particles is the number per 1μm×1μm of urethane-based resin particles and of polyethylene wax particles, which respectively are clearly confirmed when the rupture cross-section of the lubricating film on the surface of a steel plate under the state that the resin-treated steel plate is cooled in liquid nitrogen and then brittly fractured by abruptly apply a force is observed with an electron microscope at 10,000 power.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-109376

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G
B 0 5 D 3/02		B 0 5 D 3/02	
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 F
	3 0 2		3 0 2 G
			3 0 2 T
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)			
(21) 出願番号	特願平8-267431	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月8日	(72) 発明者	尾形 浩行 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	樋貝 和彦 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	大岸 英夫 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 防錆油を無塗布で優れた一次防錆性を有し、プレス油を無塗布で優れたプレス加工性を有し、溶接性も優れ、りん酸亜鉛皮膜がなくても十分な上塗り塗膜密着性および耐水2次密着性を有する潤滑樹脂処理鋼板を提供する。

【解決手段】 片面または両面に、T<sub>g</sub>が40～100℃、酸価が10～50のウレタン系樹脂と、T<sub>s</sub>が90～130℃のポリエチレンワックスとからなり、付着量が0.5～3g/m<sup>2</sup>、ウレタン/ポリエチレンの固形分比率が97/3～80/20、下記〔A〕式により定義された造膜率が70～100%の皮膜を有することで、前記課題を解決する。

滑処理皮膜の造膜率(%) = [(風乾皮膜の粒子数-焼付塗膜の粒子数) / 風乾皮膜の粒子数] × 100

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱延または冷延鋼板の片面または両面に、ガラス転移点（ $T_g$ ）が $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ で酸価が $10\sim 50$ のウレタン系樹脂と、軟化点（ $T_s$ ）が $90^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンワックスからなり、かつ、ウレ\*  
潤滑処理皮膜の造膜率（％）＝

$$\left[ \left( \text{風乾皮膜の粒子数} - \text{焼付塗膜の粒子数} \right) / \text{風乾皮膜の粒子数} \right] \times 100$$

（上記【A】式において、粒子数とは、樹脂処理鋼板を液体窒素にて冷却した後急激に力を加えて脆性破壊し、鋼板表面の潤滑皮膜破断面を電子顕微鏡にて1万倍で観察し、明瞭に確認しうるウレタン系樹脂粒子およびポリエチレンワックス粒子の $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 当たりの数である。）

【請求項2】請求項1に記載の非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板の製造方法であって、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ でガラス転移点（ $T_g$ ）が $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ で酸価が $10\sim 50$ のウレタン系樹脂の水系エマルジョンと、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ で軟化点（ $T_s$ ）が $90^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンワックスの水系エマルジョンとを混合してなる水系エマルジョン塗料を塗布し、焼き付ける非アルカリ\*  
潤滑処理皮膜の造膜率（％）＝

$$\left[ \left( \text{風乾皮膜の粒子数} - \text{焼付塗膜の粒子数} \right) / \text{風乾皮膜の粒子数} \right] \times 100$$

（上記【A】式において、粒子数とは、樹脂処理鋼板を液体窒素にて冷却した後急激に力を加えて脆性破壊し、鋼板表面の潤滑皮膜破断面を電子顕微鏡にて1万倍で観察し、明瞭に確認しうるウレタン系樹脂粒子およびポリエチレンワックス粒子の $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 当たりの数である。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂処理鋼板の技術分野に属する。より詳細には、無塗油でプレス加工し得るため、プレス後に実施されているアルカリ脱脂工程を省略でき、また、これにより成形品を接合する際の溶接性を損なうことがなく、しかも、非アルカリ脱膜型の皮膜であるため、従来から行われている塗油→アルカリ脱脂工程を経ても樹脂処理皮膜が溶解せずに鋼板表面に存在しており、リン酸亜鉛等の化成処理皮膜を付着しないにも関わらず、電着塗装や静電粉体塗装等の上塗り塗膜の密着性や耐水2次密着性を有し、さらに、プレス加工物を接合する際の溶接性も優れる、無塗油防錆性、無塗油プレス加工性、上塗り塗膜密着性、耐水2次密着性、および溶接性に優れた非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理を有してなる熱延もしくは冷延鋼板、およびその製造方法に関する。

【0002】一般的な有機溶剤系の塗料を用い、十分に時間をかけて高温で焼付を行えば、一次防錆性やプレス

\* タン系樹脂／ポリエチレンワックスの固形分比率が重量比で $97/3\sim 80/20$ で、下記【A】式により定義された造膜率が $70\%\sim 100\%$ である被膜を、付着量で $0.5\text{g}/\text{m}^2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 有する非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板。

……【A】式

※脱膜型潤滑樹脂処理鋼板の製造方法。

- 10 【請求項3】熱延または冷延鋼板の片面または両面に、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ でガラス転移点（ $T_g$ ）が $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ で酸価が $10\sim 50$ のウレタン系樹脂の水系エマルジョンと、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ で軟化点（ $T_s$ ）が $90^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンワックスの水系エマルジョンとを混合してなる水系エマルジョン塗料を塗布し、焼き付けてなる、付着量が $0.5\text{g}/\text{m}^2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ で、ウレタン系樹脂／ポリエチレンワックスの固形分比率が重量比で $97/3\sim 80/20$ で、下記【A】式により定義された造膜率が $70\%\sim 100\%$ である潤滑処理皮膜を有する非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板。
- 20

……【A】式

加工性等諸特性を発現することは比較的容易である。ところが、熱延や冷延鋼板を別ラインで塗装する方法は、樹脂処理鋼板の製造コストアップを招くため、熱延鋼板の場合では酸洗工程直後、冷延鋼板の場合でもCAL

- 30 （連続焼鈍ライン）出側の極短いスペースにおいて前処理を行わず塗装、焼付を行いたい。しかも塗装設備、付帯設備を安価にしたいため $5\sim 10\text{m}$ 程度の短い長さの焼き付け炉で、かつエネルギーコストの低い水蒸気を熱源とし、安価な非防爆型焼付炉によって塗装焼付を行う必要がある。このような製造ライン上の要求を満たすためには、 $5\sim 15$ 秒後の到達板温が $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ となるような条件で、前処理を行うことなく焼付を行うことが好ましい。また、本発明は、所定の水系エマルジョン塗料を用いることにより、製造ラインにおける上記要求を可能にし、かつ、上記特性を満足する潤滑樹脂処理鋼板を実現したものである。
- 40

## 【0003】

【従来の技術】その表面に防錆油を塗布しなくても優れた一次防錆性を有し、かつプレス油を塗布しなくてもプレス加工性を有し、しかも溶接性にも優れ、さらに、その後アルカリ脱脂工程を経ても脱膜せず、以てりん酸亜鉛皮膜が生成せずとも充分な上塗り塗膜密着性を有する潤滑性樹脂鋼板の開発が従来から要求されている。しかしながら、このような特性の全てを同時に解決する技術は未だ実現されておらず、その一部を含む類似技術とし

50

て、以下に示されるような技術が提案されているのが現状である。

【0004】例えば、特開昭53-44468号公報には、冷延鋼板表面には水溶性および／または水分散性樹脂を塗布し、未乾燥の皮膜表面に常温で固体の潤滑剤を粉末状にして塗布、乾燥せしめた潤滑皮膜を有するプレス加工用潤滑処理金属板が開示されている。この潤滑処理金属板によれば、無塗油でのプレス加工性や溶接性は得られるものの、この皮膜系はアルカリ脱膜性を有しており、また、カルボキシル基や水酸基等の親水基の密度が高く、親水性に富み、無塗油での防錆性に劣る。さらに、2段階の製造工程（樹脂塗布→固体潤滑剤塗布、乾燥）を必要としており、生産性の点でも難点がある。

【0005】また、特開昭54-69662号公報には、熱延、冷延、表面処理鋼板等の表面に、酸化ワックスのアルカリ土類金属塩、防錆剤、界面活性剤からなる組成物を被覆せしめてなる防錆潤滑処理鋼板が開示されている。この防錆潤滑処理鋼板の場合には酸化ワックスを中心としてプレス加工性を発現させているが、樹脂との混合皮膜でなければ皮膜硬度が低すぎて、潤滑性は有するものの金型と素材との接触率が大きく、無塗油でのプレス加工性は劣る。また、皮膜の潤滑性や乳化性の向上を目的として酸化ワックスや界面活性剤を併用しているが、非アルカリ脱膜型ではないため無塗油での防錆性に劣る。さらに、防錆剤の防錆効果は認められるが、ベースとなる有機皮膜の無塗油での防錆性が非常に劣るため、相殺されて効果は小さい。

【0006】特開昭61-23767号公報には、冷延、表面処理鋼板等の表面にアクリル系エマルジョン、クロム酸塩、シリカゾルを含有する皮膜を形成せしめた高耐食性表面処理鋼板が開示されている。この高耐食性表面処理鋼板の場合、皮膜形成の焼鈍条件によっては、水溶性の6価クロムが非常に多いため、その溶出速度が速すぎて無塗油での防錆性は不良である。また、アルカリ脱脂槽中へのクロム溶出量が多く、周辺環境への影響を考慮すると工業的に不利である。

【0007】特開昭62-77498号公報には、冷延鋼板の表面にクロメート皮膜を形成した後、水溶性樹脂またはエマルジョンを塗布する処理方法が開示される。また、この処理方法においては、前記水溶性樹脂中には、必要に応じて防錆顔料とシリカゾルが添加される。しかしながら、この処理方法の場合では、クロメート皮膜を設けた後、水溶性樹脂またはエマルジョンを塗布、皮膜形成しており、前述の特開昭53-44468号公報に開示される例と同様に、生産性に難点がある。また、シリカゾルの添加は、亜鉛系めっき鋼板を基材とする場合には腐食を抑制する塩基性塩化亜鉛の生成を促し、耐食性の向上をもたらすが、熱延や冷延鋼板を基材\*

潤滑処理皮膜の造膜率(%) =

$$\left[ \frac{(\text{風乾皮膜の粒子数} - \text{焼付塗膜の粒子数})}{\text{風乾皮膜の粒子数}} \right] \times 100$$

\*とする場合には、逆にシリカゾルの親水性により無塗油での防錆性を低下させてしまう。

【0008】さらに、特開平2-310384号公報には、鋼板の表面にポリエチレンオキサイド、水溶性防錆剤、その他数種のコロイド等からなる水溶性液を塗布乾燥せしめることにより、プレス成形性、脱膜性および防錆性を向上せしめた鋼板が開示されている。しかしながら、この鋼板は、やはり無塗油での防錆性は十分ではなく、しかも、非アルカリ脱膜性を有していない。

10 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することにより、前述の諸特性の全てを好適に満たす樹脂処理鋼板、すなわち、表面に防錆油を塗布しなくても優れた一次防錆性を有し、かつプレス油を塗布しなくても優れたプレス加工性を有し、溶接性にも優れ、しかも、その後アルカリ脱脂工程を経ても脱膜せず、これを以て、りん酸亜鉛皮膜がなくても充分な上塗り塗膜密着性および耐水2次密着性を有する潤滑樹脂処理鋼板を提供することにある。

20 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性を全て満足する樹脂処理鋼板を実現するために鋭意研究を重ねた。その結果、中でも特に、無塗油での防錆性を有するための考え方が重要であることを見出し、これを基に次の知見を得た。

【0011】まず、無塗油での防錆性を有するためには、基材と塗膜との濡れ性、密着性特に潤滑時密着力の向上が有効であり、そのためには、ウレタン樹脂系からなる水系エマルジョンを用いる方法が有効である。すなわち、湿潤密着力を上げるには水素結合能の高いウレタン結合が大きな効果を有するためである。また、塩水の透過を抑える事も、無塗油での防錆性向上には有効である。そのためには分子間の凝集力を高める必要があり、この観点からも上記ウレタン結合を利用する方法が有効である。さらに、前記両知見に加え、同一組成の皮膜でも、後述する造膜率が高い程、防錆性が向上する。そのためには焼付条件の選択や、樹脂やワックスエマルジョンの粒子径を小さくする手法も有効である。

40 【0012】本発明は、上記知見に基づいて成されたものであり、熱延または冷延鋼板の片面または両面に、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が40℃～100℃で酸価が10～50のウレタン系樹脂と、軟化点(T<sub>s</sub>)が90℃～130℃のポリエチレンワックスからなり、かつ、ウレタン系樹脂／ポリエチレンワックスの固形分比率が重量比で97/3～80/20で、下記[A]式により定義された造膜率が70%～100%である被膜を、付着量で0.5g/m<sup>2</sup>～3.0g/m<sup>2</sup>有する非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板を提供する。

(上記[A]式において、粒子数とは、樹脂処理鋼板を液体窒素にて冷却した後急激に力を加えて脆性破壊し、鋼板表面の潤滑皮膜破断面を電子顕微鏡にて1万倍で観察し、明瞭に確認しうるウレタン系樹脂粒子およびポリエチレンワックス粒子の $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 当たりの数である。)

【0013】また、本発明の製造方法は、前記本発明の非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板の製造方法であって、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ でガラス転移点(T<sub>g</sub>)が $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ で酸価が10～50のウレタン系樹脂の水系エマルジョンと、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ で軟化点(T<sub>s</sub>)が $90^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンワックスの水系エマルジョンとを混合してなる水系エマルジョン塗料を塗布し、焼き付ける非アル\*  
潤滑処理皮膜の造膜率(%)＝

$$[(\text{風乾皮膜の粒子数}-\text{焼付塗膜の粒子数})/\text{風乾皮膜の粒子数}]\times 100$$

(上記[A]式において、粒子数とは、樹脂処理鋼板を液体窒素にて冷却した後急激に力を加えて脆性破壊し、鋼板表面の潤滑皮膜破断面を電子顕微鏡にて1万倍で観察し、明瞭に確認しうるウレタン系樹脂粒子およびポリエチレンワックス粒子の $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 当たりの数である。)

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板(以下、樹脂処理鋼板とする)について詳細に説明する。

【0016】本発明の樹脂処理鋼板の基材としては、一般的な熱延鋼板および冷延鋼板が各種利用可能である。ただし、後述するプレス加工性や溶接性の特性レベルは、鋼板厚みや鋼板の機械的特性等により変化することは言うまでもない。

【0017】本発明の樹脂処理鋼板は、これらの鋼板の片面もしくは両面に、T<sub>g</sub>が $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ で、酸価が10～50のウレタン系樹脂と、T<sub>s</sub>が $90^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンワックスとからなる潤滑樹脂皮膜が形成されたものであり、好ましくは、ウレタン系樹脂の水系エマルジョンと、ポリエチレン系ワックスの水系エマルジョンとを混合してなる水系エマルジョンを用い

【0018】本発明の樹脂処理鋼板において、ウレタン系樹脂を用いる理由は無塗油での防錆性を向上させるためである。前述のように、防錆性を向上させるためには、基材と塗膜との濡れ性および密着性、特に湿潤時密着力の向上が有効である。湿潤密着力を上げるには水素結合能力の高いウレタン結合を有することが大きな効果を有するため、本発明においては、ウレタン系の樹脂を用いる。また、塩水の透過を抑える事も有効であり、そのためには分子間の凝集力を高める必要がある。この観

……[A]式

\*カリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板の製造方法を提供する。

【0014】さらに、本発明の別の態様は、熱延または冷延鋼板の片面または両面に、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ でガラス転移点(T<sub>g</sub>)が $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ で酸価が10～50のウレタン系樹脂の水系エマルジョンと、粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ で軟化点(T<sub>s</sub>)が $90^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンワックスの水系エマルジョンとを混合してなる水系エマルジョン塗料を塗布し、焼き付けてなる、付着量が $0.5\text{g}/\text{m}^2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ で、ウレタン系樹脂/ポリエチレンワックスの固形分比率が重量比で $97/3\sim 80/20$ で、下記[A]式により定義された造膜率が $70\%\sim 100\%$ である潤滑処理皮膜を有する非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板を提供する。

……[A]式

点からも上記同様、ウレタン結合を利用するのが有効である。

【0019】本発明においては、T<sub>g</sub>(ガラス転移点)が $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ のウレタン系樹脂を使用する。鋼板が無塗油で連続プレス加工される際、金型と鋼板との摩擦発熱や鋼板の塑性変形発熱により金型は昇温する。ここで、この発熱温度はプレス条件により様々な可能性があるが、平均的には $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲を考えると、この事を考慮すると、ウレタン系樹脂のT<sub>g</sub>を $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ とすれば、良好なプレス加工性を得ることができる。つまりT<sub>g</sub>が $40^{\circ}\text{C}$ 未満の場合、プレス環境下では皮膜が軟らかくなりすぎて、皮膜の変形や剥離による金型/鋼板間の金属間接触率が高まり摩擦係数が上昇しプレス加工性が低下する。一方、 $100^{\circ}\text{C}$ 超の場合は、プレス環境下における樹脂の柔軟性が不足しやはり皮膜の剥離等が激しくなり上記と同様の問題が発生する。なお、ウレタン系樹脂のT<sub>g</sub>は、好ましくは、 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

【0020】また、本発明においては、酸価(樹脂1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに必要なKOHのmg数)が10～50のウレタン系樹脂を使用する。酸価とアルカリ脱膜性は、基本的に正比例する。そのため、酸価が10未満の場合、ウレタン系樹脂の親水性が低下してしまい、界面活性剤を併用して水分散しても十分な分散を行うことができず、樹脂の粒子径が大きくなりすぎたり、界面活性剤の表面へのブリードのため、上塗り塗膜の密着性や耐水2次密着性の低下が発生する。逆に、酸価が高くなるほどアルカリ脱膜性が高くなってしまい、酸価が50を超えた場合、アルカリ脱脂工程を経た際には脱膜してしまうため、いかなる製造工程を経た場合であっても化成処理皮膜の付着無しで優れた上塗

り塗膜の密着性や耐水2次密着性を実現するという、本発明の目的を達成できず、しかも、皮膜の親水性が高すぎ、無塗油防錆性の低下も見られる。なお、ウレタン樹脂の酸価は、好ましくは、20～40である。

【0021】本発明において、ウレタン系樹脂としては、前記Tgや酸価等の条件を満たす公知および市販のものが各種利用可能である。具体的には、1例として、大日本インキ化学工業社製のHYDRAN HW-311やHW-317等の各種のものが挙げられる。

【0022】本発明においては、好ましくは、このようなウレタン系樹脂の水系エマルジョンを用いる。ウレタン系樹脂の水系エマルジョンの調製方法には特に限定はなく、ウレタン樹脂や末端イソシアネート含有ウレタンウレポリマーを水と混合し、必要に応じて分散剤や有機溶剤を添加して、攪拌して分散（あるいは、さらに反応）する方法等、公知の方法が各種利用可能である。なお、攪拌の程度によって、ウレタン系樹脂の粒径を調整してもよいのはもちろんである（粒子径に関しては、後に詳述する）。また、上記各種の条件（粒径を含む）を満たすものであれば、ウレタン系樹脂の水系エマルジ

オンは各種の市販品（いわゆるポリウレタン水系ディスパーション塗料）も好適に利用可能である。具体的には、1例として、大日本インキ化学工業社製のVONDICシリーズが挙げられる。

【0023】本発明の樹脂処理鋼板は、このようなウレタン系樹脂と、Ts（軟化点）が90～130℃のポリエチレンワックスとからなる樹脂皮膜を有する。ポリエチレンは一般に平均分子量が数百～数百万の結晶性熱可塑性樹脂であるが、ポリエチレンワックスは分子量が数1000までのものである。そのため凝集力が低く、破壊エネルギーが小さいため容易に自身が破壊するので潤滑性を有する。また、そのTgは-100℃であるため、常温では柔軟な性質を有しており、かつその臨界面張力は約30dyne/cmと表面エネルギーが低いので、濡れ性および付着性が低いことから非常に優れた潤滑作用を有するものの代表である。

【0024】本発明においては、このようなポリエチレンワックスのうち、Tsが90℃～130℃のポリエチレンワックスを使用する。ポリエチレンワックスのTsが90℃未満の場合、プレス環境下で皮膜が柔軟になり過ぎ、金型／素材間の金属間接触による摩擦係数の増加が生じる。逆に、Tsが130℃を超えると、破壊や変形抵抗の増加による摩擦係数の増加がおこる。すなわち、Tsが上記範囲を超えた場合、いずれの場合であってもプレス加工性が低下する。なお、ポリエチレンワックスのTsは、好ましくは、100℃～120℃の範囲である。

【0025】本発明において、ポリエチレンワックスとしては、上記条件を満たす公知および市販のものが各種利用可能である。中でも、好ましくは、平均分子量が3

000～9000、より好ましくは5000～8000のものが用いられる。また、本発明においては、このようなポリエチレンワックスは、水系エマルジョンとして用いるのが好ましい。ポリエチレンワックスの水系エマルジョンの調製方法には特に限定はなく、ポリエチレンワックスと水とを混合し、必要に応じて分散剤や有機溶剤を添加して、攪拌して分散する方法等、公知の方法が各種利用可能である。なお、攪拌の程度によって、ポリエチレンワックスの粒径を調整してもよいのはウレタン系樹脂と同様である（粒子径は後に詳述）。また、ポリエチレンワックスの水系エマルジョンとしては、上記各種の条件（粒径を含む）を満たすものであれば、各種の市販品も好適に利用可能である。具体的には、1例として、三井石油化学工業社製のケミパールシリーズが挙げられる。

【0026】本発明においては、好ましくは、これらのウレタン系樹脂およびポリエチレンワックスの水系エマルジョン塗料で、かつ、ウレタン系樹脂およびポリエチレンワックス共に、粒子径が0.01μm～0.2μmのものを用いる。水系エマルジョン塗膜の場合、塗膜の造膜性が高まる程、塩水の透過量が小さくなり、無塗油での防錆性は向上する傾向にある。一定組成で造膜性を高めるためには、粒子径を小さくする方法が有効であるが、そのためには樹脂中の親水基密度を上げたり造膜助剤の添加量を増加させる必要がある。しかしながら、この方法では、粒子径が小さくなり造膜性が向上しても、無塗油での防錆性の向上には限界があり、また、樹脂の親水性のため、上塗り塗膜の密着性や耐水2次密着性の低下も見られる。

【0027】これらの特性の限界より、好適粒子径の範囲は決定される。すなわち、水系エマルジョン塗料に分散されるウレタン系樹脂およびポリエチレンワックスの粒子径が0.01μm未満の場合、焼き付けの条件等によっては、無塗油での防錆性、上塗り塗膜密着性や耐水2次密着性に劣り、粒子径が0.2μm超の場合、同様に、造膜性が低下し無塗油防錆性に劣る。なお、本発明で用いる水系エマルジョン塗料における粒子径は、好ましくは、0.05μm～0.15μmである。

【0028】本発明の樹脂処理鋼板は、このようなウレタン系樹脂と、ポリエチレンワックスとから形成される、乾燥後の付着量が0.5g/m<sup>2</sup>～3.0g/m<sup>2</sup>で、ウレタン系樹脂／ポリエチレンワックスの固形分比率が97/3～80/20の潤滑処理皮膜を有するものである。この潤滑樹脂皮膜の付着量が0.5g/m<sup>2</sup>未満であると、皮膜が鋼板表面を覆いきれず、摩擦係数が高くなり、その結果、無塗油プレス加工性が低下する。また、表面被覆率が低いため、塩水の鋼板への接触量も多くなってしまい、無塗油防錆性が劣る。逆に、付着量が3.0g/m<sup>2</sup>を超えると、無塗油プレス加工性、無塗油防錆性は向上するが、表面被覆率が高く、しかも皮

膜厚みが溶接時に破壊されにくい程の厚みとなり、通電点が皆無となり、溶接性不良を起こす。なお、本発明の樹脂処理鋼板において、潤滑樹脂皮膜の付着量は、好ましくは $0.8\text{ g/m}^2 \sim 2.5\text{ g/m}^2$ である。

【0029】また、この潤滑樹脂皮膜（前記水系エマルジョン塗料）におけるウレタン系樹脂／ポリエチレンワックスの固形分比率は、重量比で $97/3 \sim 80/20$ である。この制限は主に無塗油プレス加工性に関わるものである。すなわち、樹脂はワックスよりも遥かに硬度が高く、金型と鋼板との接触を防ぐ役割を有している。一方ワックスは金型が摺動する際の仕事を低くする役割を有している。そのためウレタン系樹脂／ポリエチレ

潤滑処理皮膜の造膜率（％）＝

$$\left[ \left( \text{風乾皮膜の粒子数} - \text{焼付塗膜の粒子数} \right) / \text{風乾皮膜の粒子数} \right] \times 100$$

……〔A〕式

【0031】なお、上記〔A〕式において、風乾皮膜とは、塗料を塗布した後、室温で24時間放置して形成した被膜のことである。他方、焼付塗膜とは、10秒後の到達板温が $50^\circ\text{C}$ となる焼付により形成した皮膜のことである。さらに、両皮膜（塗膜）における粒子数とは、樹脂処理鋼板を液体窒素で冷却した後急激に力を加えて脆性破壊し、鋼板表面の潤滑皮膜破断面を電子顕微鏡にて1万倍で観察し、明瞭に確認しうるウレタン系樹脂粒子およびポリエチレンワックス粒子の、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 当たりの数（両者の合計数）である。

【0032】つまり、造膜率とは、樹脂粒子同士の融着率すなわち皮膜の完全度を示すものであり、本発明の樹脂処理鋼板においては、潤滑樹脂皮膜の造膜率を70％以上とする。造膜率が70％未満の場合には、ミクロな皮膜欠陥が多量に生成して、これを通して腐食起因となる水やイオンの透過率が高くなり、無塗油防錆性に劣る結果となる。また、本発明においては、造膜率は90％以上とするのが好ましい。なお、潤滑樹脂皮膜の造膜率は、塗料に含まれる樹脂（ワックス）の粒子径や造膜剤の量等によって調整可能である。

【0033】本発明においては上記諸条件を満足する潤滑樹脂皮膜を形成する際に、好ましくは、5～15秒後の到達板温が $50 \sim 70^\circ\text{C}$ となるような条件で前処理を行うことなく焼付けを行う。前述のように、一般的な有機溶剤系の塗料を用い、十分に時間をかけて高温で焼付けを行えば、一次防錆性やプレス加工性等の諸特性を発現することは容易である。ところが、熱延や冷延鋼板を別ラインで塗装する方法は、樹脂処理のコストアップを招くため、熱延鋼板の場合では酸洗工程直後、冷延鋼板の場合ではCAL出側の極短いスペースにおいて前処理を行わず塗装、焼付を行いたい。しかも、塗装設備、付帯設備を安価にしたいため5～10m程度の短い長さの焼き付け炉で、かつエネルギーコストの低い水蒸気を熱源とし、安価な非防爆型焼付炉によって塗装焼付を行う必要がある。

\* ワックスの比が $97/3$ を超えると、潤滑性が低下しすぎ、良好なプレス加工性が得られない。逆に、 $80/20$ 未満では、金型と鋼板との接触率が高まり、潤滑性すなわちプレス加工性が低下すると共に、ワックスは非極性であるため、上塗り塗膜との密着性や耐水2次密着性に劣る。

【0030】本発明の樹脂処理鋼板においては、このような潤滑樹脂皮膜は、5～15秒後の到達板温が $50 \sim 70^\circ\text{C}$ となるような条件で前処理を行うことなく焼付て形成し、また、得られた皮膜の下記〔A〕式により定義された造膜率が70％～100％であることが重要である。

【0034】そのため、5～15秒後の到達板温が $50 \sim 70^\circ\text{C}$ となるような条件で、前処理を行うことなく焼付を行うことにより、上記要求を満たした上で、前記諸条件を満たす潤滑樹脂皮膜を形成することができ、好ましい結果を得る。特に、前記水系エマルジョン塗料を用いることにより、この焼付条件によって容易に良好な皮膜を形成することができる。到達板温が $50^\circ\text{C}$ 未満では、5～10m程度の短い焼き付け炉を用いた際には、水や他の助剤が皮膜中に残存して防錆性、上塗り塗膜密着性、耐水2次密着性不良を起こす場合があり、また、塗膜形成も不良でプレス加工性も不良となることもある。一方、 $70^\circ\text{C}$ を超えでは上記諸要求を満足する焼付が可能ではあるが、熱源として水蒸気を利用することが困難になる等、樹脂処理のコストアップを招き、この点で不利である。

【0035】以下、本発明の潤滑樹脂鋼板の製造方法について説明する。まず、前述のウレタン系樹脂の水系エマルジョンと、ポリエチレンワックスの水系エマルジョンとを混合して、ウレタン系樹脂／ポリエチレンワックスの固形分比率が $97/3 \sim 80/20$ となる水系エマルジョン塗料を調製する。なお、この水系エマルジョン塗料の調製は、ウレタン樹脂エマルジョンとポリエチレンワックスエマルジョンとを混合するのに限定はされず、分散媒となる水に、上記各条件を満たすようにウレタン系樹脂とポリエチレンワックスとを投入して（同時あるいは順次）、攪拌することによって水系エマルジョン塗料を調製してもよい。

【0036】酸洗を終了した熱延鋼板もしくはCALから排出された冷延鋼板の片面もしくは両面に、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、またはスプレーコーターまたはスプレー塗装等の既知の方法によって、前記水系エマルジョン塗料を塗布し、または、上述した水系エマルジョン塗料中に鋼板を浸漬した後、ロールや空気の吹き付けにより所定量に絞って、乾燥後の付着量が $0.5\text{ g/m}^2 \sim 3.0\text{ g/m}^2$ の範囲とな

るような、所定量の水系エマルジョン塗料の皮膜を形成する。次いで、これを熱風炉や誘導加熱装置により、5～15秒間焼き付けた後到達板温が50～70℃となる条件で焼き付けることにより、鋼板の片面または両面に非アルカリ脱膜型樹脂皮膜が形成され、本発明の樹脂処理鋼板が得られる。

## 【0037】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。表面を脱脂した鋼板の表面に、下記表1～表4に示すような種々の塗料をバーコート塗 10 装して所定の付着量に調整し、所定の焼付条件（板温）になるよう熱風乾燥機を用いて加熱焼付処理を行い、各\*

\*種の試験片を作製した。なお、塗料は、ウレタン系樹脂の水系エマルジョン（大日本インキ化学工業社製 VONDI C シリーズ）と、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン（三井石油化学工業社製 ケミパールシリーズ）とを混合して調製し、界面活性剤の種類および添加量により粒子径を、樹脂に含まれるモノマー成分によりTgを、それぞれ調整した。また、表1～4にある焼付条件のPMTとは、到達板温（Peak Metal Temperature）である。

## 【0038】

【表1】

表 1 (発明例)

No.	鋼 板	ウ レ タ ン 系 樹 脂			ポ リ エ チ レ ン ワ ッ ク ス		樹脂/ ポ リ エ チ レ ン ワ ッ ク ス	造膜率 (%)	皮 膜 付 着 量 (g/m <sup>2</sup> )	焼 付 条 件
		粒 子 径 (μm)	T g (℃)	酸 価 (KOHmg/g)	粒 子 径 (μm)	T s (℃)				
発明鋼板1	熱延板	0.01	70	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板2	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板3	熱延板	0.2	70	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板4	熱延板	0.1	40	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板5	熱延板	0.1	100	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板6	熱延板	0.1	70	10	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板7	熱延板	0.1	70	50	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板8	熱延板	0.1	70	30	0.01	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板9	熱延板	0.1	70	30	0.2	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板10	熱延板	0.1	70	30	0.1	90	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃
発明鋼板11	熱延板	0.1	70	30	0.1	130	90/10	90	1.0	10秒PMT60℃

## 【0039】

【表2】



表 2 (実施例)

No.	鋼 板	樹 脂			ポリエチレン ワックス		樹脂/ ポリエチ レンワッ クス	造膜率 (%)	皮 膜 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	焼 付 条 件
		粒 子 径 ( $\mu$ m)	T g (°C)	酸 価 (KOHmg/g)	粒 子 径 ( $\mu$ m)	T s (°C)				
発明鋼板12	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	97/3	90	1.0	10秒PMT60 °C
発明鋼板13	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	80/20	90	1.0	10秒PMT60 °C
発明鋼板14	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	70	1.0	10秒PMT60 °C
発明鋼板15	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	100	1.0	10秒PMT60 °C
発明鋼板16	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	90	0.5	10秒PMT60 °C
発明鋼板17	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	90	3.0	10秒PMT60 °C
発明鋼板18	冷延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C

【0040】

【表3】

表 3 (比較例)

No.	鋼 板	樹 脂			ポリエチレン ワックス		樹脂/ ポリエチ レンワッ クス	造膜率 (%)	皮 膜 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	焼 付 条 件
		粒 子 径 ( $\mu$ m)	T g (°C)	酸 価 (KOHmg/g)	粒 子 径 ( $\mu$ m)	T s (°C)				
比較鋼板1	熱延板	0.005	70	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板2	熱延板	0.3	70	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板3	熱延板	0.1	30	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板4	熱延板	0.1	110	30	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板5	熱延板	0.1	70	5	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板6	熱延板	0.1	70	60	0.1	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板7	熱延板	0.1	70	30	0.005	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板8	熱延板	0.1	70	30	0.3	110	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板9	熱延板	0.1	70	30	0.1	70	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板10	熱延板	0.1	70	30	0.1	140	90/10	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板11	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	98/2	90	1.0	10秒PMT60 °C

【0041】

【表4】

表 4 (比較例)

No.	鋼 板	樹 脂			ポリエチレン ワックス		樹脂/ ポリエチ レンワッ クス	造膜率 (%)	皮 膜 附着量 (g/m <sup>2</sup> )	焼 付 条 件
		粒 子 径 ( $\mu$ m)	Tg (°C)	酸 価 (KOHmg/g)	粒 子 径 ( $\mu$ m)	Ts (°C)				
比較鋼板12	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	70/30	90	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板13	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	60	1.0	10秒PMT60 °C
比較鋼板14	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	90	0.3	10秒PMT60 °C
比較鋼板15	熱延板	0.1	70	30	0.1	110	90/10	90	4.0	10秒PMT60 °C

【0042】得られた各試験片について、無塗油防錆性、無塗油プレス加工性、上塗り塗膜密着性、耐水2次密着性、溶接性、および脱膜性を下記の方法に従って測定、評価した。

【0043】(1) 無塗油防錆性

試験片を50×100mmの大きさで作製後、JIS Z 2371に準じて塩水噴霧試験を行い、赤錆が5%発生するまでの時間で評価した。

【0044】(2) 無塗油プレス加工性

試験片に塗油せずに絞り加工し、鋼板を破断することなく絞りきれた時の最大しわ押さえ荷重、および、しわ押さえ荷重1tでカップ成形した時のカップ側壁部の外観を目視評価で評価した。絞り加工条件および外観目視の評価基準は、下記のとおりである。

〔加工条件〕

ポンチ径：33mmφ

プランク径：70mmφ

加工速度：60mm/秒

しわ押さえ荷重：1～9t（但しカップ側壁部の外観評価時は1tで実施）

〔カップ側壁部の外観評価基準〕

◎：ほとんどかじり無し

○：若干かじりあり

△：ややかじり多い

×：非常にかじり多い

【0045】(3) 上塗り塗膜密着性

試験片に下記条件で電着塗装を行った後、基盤目テープ剥離試験での塗膜残存率で評価した。

〔電着塗装条件〕

処理液：パワートップU-600（日本ペイント（株）製）

\* 浴 温：28°C

電着電圧：250V

焼付条件：170°C×20分間

【0046】(4) 耐水2次密着性

上記(3)の条件下で作製した電着塗装鋼板を、40°Cの純水に120時間浸漬後、基盤目テープ剥離試験を行い、電着塗膜の残存率で評価した。

20 【0047】(5) 溶接性

スポット溶接機を用いて下記の条件にて、CF型の5.0mmφの電極を用いて連続的にスポット溶接を行い、ナゲット径が5√t未満となった時の打点数を連続打点数と定義し、この数値で評価した。

〔スポット溶接条件〕

加圧力：200kgf

初期加圧時間：50cycle

通電時間：8cycle

保持時間：30cycle

30 【0048】(6) 脱膜性

塗装鋼板をアルカリ溶液（日本パーカライジング（株）製 ファイנקリーナーL3020システム）でスプレー脱脂（浴温40°C、スプレー圧0.8kg/cm<sup>2</sup>、スプレー時間10秒）した後に、硫酸銅水溶液へ浸漬（硫酸銅濃度3%、浴温25°C、浸漬時間40秒）し、蛍光x線測定により銅カウントを測定し、下記式より脱膜率（%）を求めた。

脱膜率（%）＝塗装鋼板の場合の銅カウント／素材ままの場合の銅カウント×100

40 以上の結果を、下記表5および表6に示す。

【0049】

【表5】

\*

表 5 (発明例)

	無塗油 防錆性 (時間)	無塗油 加工性		上塗り 塗膜 密着性 (%)	耐水 密着性 (%)	溶接性 (打点)	脱膜率 (%)
		しわ押さえ 荷重(t)	外観 評価				
発明鋼板1	3.5	3	◎	90	90	2000	5
発明鋼板2	4	3	◎	100	100	2000	0
発明鋼板3	3.5	3	◎	100	100	2000	0
発明鋼板4	4	2.5	○	100	100	2000	0
発明鋼板5	4	2.5	○	100	100	2000	0
発明鋼板6	3.5	3	◎	90	90	2000	0
発明鋼板7	3.5	3	◎	100	100	2000	5
発明鋼板8	4	3	◎	100	100	2000	0
発明鋼板9	4	3	◎	100	100	2000	0
発明鋼板10	4	2.5	○	100	100	2000	0
発明鋼板11	4	2.5	○	100	100	2000	0
発明鋼板12	4	2.5	○	100	100	2000	0
発明鋼板13	4.5	2.5	○	100	100	2000	0
発明鋼板14	3.5	3	◎	100	100	2000	0
発明鋼板15	4	3	◎	100	100	2000	0
発明鋼板16	4	2.5	◎	100	100	3000	0
発明鋼板17	4	3	◎	100	100	1500	0
発明鋼板18	4	3	◎	100	100	2000	0

【0050】

【表6】

表 6 (比較例)

	無塗油 防錆性 (時間)	無プレス加工 しわ押さえ荷重(t)		上塗り塗膜密着性 (%)	耐水2次密着性 (%)	溶接性 (打点)	脱膜率 (%)
		油溶性 外観評価					
比較鋼板 1	1.5	3	◎	50	50	2000	0
比較鋼板 2	2	3	◎	100	100	2000	0
比較鋼板 3	4	1	△	100	100	2000	0
比較鋼板 4	4	1	△	100	100	2000	0
比較鋼板 5	4	3	◎	50	50	2000	0
比較鋼板 6	4	3	◎	100	100	2000	40
比較鋼板 7	4	3	○	70	70	2000	0
比較鋼板 8	2	3	◎	70	70	2000	0
比較鋼板 9	4	1	△	100	100	2000	0
比較鋼板 10	4	1	△	100	100	2000	0
比較鋼板 11	4	1	×	100	100	2000	0
比較鋼板 12	4	1	△	100	100	2000	0
比較鋼板 13	1.5	3	◎	100	100	2000	0
比較鋼板 14	1.5	1	×	100	100	2000	0
比較鋼板 15	4.5	3.5	◎	100	100	500	0

【0051】なお、比較鋼板1および2、ならびに比較鋼板7および8は、いずれも、この条件では成膜が好適に行われず、その結果、無塗油防錆性、上塗り塗料密着性、耐水2次密着性等に劣る結果となっている。以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

#### 【0052】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板は、その表面に防錆油を塗布しなくても優れた一次防錆性を有し、かつプレス油を塗布しなくてもプレス加工性を有し、溶接性にも\*

\* 優れ、しかも、その後にアルカリ脱脂工程を経ても脱膜せず、これを以てりん酸亜鉛皮膜を生成しなくても充分な上塗り塗膜密着性および耐水2次密着性を有する。しかも、本発明の非アルカリ脱膜型潤滑樹脂処理鋼板は、前記のような低温短時間塗装工程において製造できるため、鋼板メーカーにおける生産効率向上、およびプレス加工メーカー、自動車メーカー等の生産性、省力化に絶大な効果を発揮し、産業の発展に大いに貢献するものと考えられる。